



1973

408534

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>G03C, G03C</u>

PATENTE DE INVENCION349 E.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL FOTOTROPICO.

-----

*Solicitante:* JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN, entidad alemana, residente en Hattenbergstr. 10, 65 Mainz, República Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere a un material que, aplicado en capa delgada sobre un soporte permeable a la luz, posee propiedades fototrópicas.

Los vidrios fototrópicos y sus propiedades se han descrito en numerosas patentes. Existe un nuevo

5.

408534



- 2 -

5. resumen sobre el actual estado de la técnica (Gliemeroth y Mader: *Angew. Chemie* 2 (1970) 6, 434, International Edition, en inglés). Dichos vidrios contienen los soportes de la fototropía distribuidos homogéneamente como desmezclamientos, en la mayoría de los casos vítreos (Bach y Gliemeroth: *Glastechn. Ber.* 44 (1971) 8, 305 ó *J. Amer. Ceram. Soc.* 54 (1971) 10.
10. Contrariamente a tales vidrios inorgánicos, homogéneamente fototrópicos no se conocen capas inorgánicas delgadas, fototrópicas, que en forma sencilla sean aplicables sobre un soporte permeable a la luz (a continuación denominados como sustratos). Falta un material de capa fototrópico adecuado.
15. El camino más evidente, el de aprovechar una capa de halógeno de plata, no da una fototropía reversible sino, en el caso mas favorable, solo sensibilidad a la luz, tal y como se conoce por la fotografía. La busca hacia materiales inorgánicos adecuados para capas fototrópicas ha conducido hasta ahora solo a dos posibilidades viables.
20. Por DT-OS 1.596.819, ó bien la patente británica 1.111.740, se conocen trabajos en los cuales una capa de haluro de plata sensible a la luz se aplica sobre un sustrato de vidrio o material sintético y a continuación se recubre con la capa de acceptor permeable a la luz. Esta capa de acceptor sirve para recoger los halógenos que se liberan durante la exposición, aseguran su retorno a la capa del haluro de plata sensible a la luz y se cuida así de la reversibilidad del proceso fototrópico. Sin la
25. capa de acceptor se presentaría un agotamiento de la foto-
- 30.



5. tropía por difusión de los halógenos (Pat. brit. 1.111.740, pág. 2, 105 y s.). El contenido principal de estos trabajos según DT-OS 1.596.819, ó bien pat. brit. 1.111.740, es la combinación de una capa de haluro de plata (total o parcialmente sustituible por haluro de mercurio o haluro de talio, asimismo sensibles a la luz) con una sustancia aceptora que, en forma de capa, ha de recubrir la capa sensible a la luz. Según la experiencia una combinación de este tipo aporta dificultades en la técnica de fabricación, razón por la que se ha de buscar una solución más sencilla.

10. Otra vía para la producción de capas fototrópicas se halló en DT-AS 1.596.764 (Patente US 3.419.370) dotándose un vidrio de partida, libre de plata, conteniendo halógeno, de una capa de plata de manera que en esta capa se formasen compuestos de haluro de plata que producen la fototropía. En este caso se logra el bloqueo de los halógenos necesario para la reversibilidad sin agotamiento, la evitación de la difusión, a través de la matriz de cristal que la rodea (igual que en los vidrios fototrópicos macizos).
15. La dotación con la plata se efectúa preferentemente mediante intercambio de iones (por iones Na del vidrio de base). Este procedimiento tiene sin embargo el inconveniente de estar ligado a un proceso de dotación y un tratamiento térmico, los que no se pueden realizar dentro del margen de un procedimiento de recubrimiento usual.
- 20.
- 25.

30. Ya se han propuesto diferentes materiales para capas electrocrómicas, por ejemplo en la patente US 3.521.941 y en US-PS 3.512.869. En ambos casos se encierran materiales sensibles a la luz entre capas de electrodos transparentes. Estas capas conocidas se caracterizan, especial-



mente, porque llevan una capa de acceptor adicional para los productos de descomposición que se forman en caso dado durante la exposición de la capa electrocrómica.

5. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un material físicamente homogéneo que se puede aplicar en forma sencilla sobre un sustrato, bien sea de vidrio o de material sintético, y que entonces, como capa sobre este sustrato posea propiedades fototrópicas y que se pueda aplicar sobre el sustrato por procedimientos de recubrimiento arbitrarios, tales como, por ejemplo, por técnica de vaporización, por pulverización o por inmersión en, por ejemplo, soluciones metal-orgánicas del material y ulterior pirólisis o hidrólisis de la solución.

10. Otra meta de la invención es un material homogéneo que, durante la aplicación como capa sobre un sustrato, no se descomponga durante el proceso de recubrimiento, especialmente un material cuya composición no se rompa al vaporizar y a las temperaturas existentes, en vacío.

15. En los ensayos para lograr esta meta se empleó originalmente un material sensible a la luz que no era fototrópicamente reversible. Para ello se empleó una sal de plata, así como una sal de mercurio o de cadmio, o una sal del grupo de los metales que, por ejemplo, muestran fotoconductibilidad. Se halló sin embargo que la aplicación de estas sales solas, como capa, no era adecuada para producir una capa fototrópica, especialmente reversiblemente fototrópica. Las capas obtenidas se comportaban, en el mejor de los casos, como una placa fotográfica, es decir, se ennegrecían bajo la exposición. El ennegrecimiento no se podía sin embargo retrotraer de nuevo al estado de ex-



tinción más reducido. Ni el aumento de la temperatura ni la irradiación sirvieron para regenerar el material. La reversibilidad, la característica esencial de la fototropía, no se lograba.

5. La solución de este cometido se logró finalmente en base de las siguientes consideraciones: En los vidrios fototrópicos macizos, los desmezclamientos que contienen haluro de plata son los portadores de la fototropía. Si se pudiesen separar estas gotitas de desmezclamiento esto sería un paso para la obtención de un material para capas fototrópicas reversibles.

10. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que existen vidrios A que, en el proceso de clarificación en la zona de 900° C. a 1100° C, después de dos horas, se desmezclan tan fuertemente que se pueden separar fácilmente por licuación en una fase B y una fase C. A continuación se indica la composición de uno de estos vidrios A, así como de las fases B y C en % en peso como base de óxido:

20.

	Composición de partida A	Fase B	Fase C	
	SiO <sub>2</sub>	9,40	19,30	2.88
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.70	27.00	0,41
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.80	21.80	0.60
	TiO <sub>2</sub>	0.30	0.43	0.16
25.	Na <sub>2</sub> O	0.10	0.08	0.13
	K <sub>2</sub> O	0.10	0.08	0.11
	CaO	5.50	11.54	0.88
	MgO	4.30	14.43	0.20
	PbO	33.50	3.79	52.93
30.	Ag <sub>2</sub> O	20.00	1.55	41.70





5. En todos estos casos se observaron en la fase mas pesada, a extraer por licuación, esencialmente iones de  $Pb^{++}$ ,  $Ag^+$  y  $Cl$ . Esta fase, aplicada como capa de unas 10  $\mu m$  sobre un sustrato transparente, dió una capa fototrópica reversible. La otra fase más ligera no mostró, en forma de capa, propiedades fototrópicas.

10. Con aprovechamiento de los conocimientos arriba expuestos se realizaron ensayos sistemáticos y sorprendentemente se descubrió que ya el empleo de sistemas de metal-halógeno ternarios conduce, con dos componentes de metal, a un material que en la mayoría de los casos, ya en forma compacta, pero sin embargo como máximo en capa delgada, es fototrópica.

15. Estos sistemas de metal-halógeno ternarios deben contener como mínimo un metal del cual se sepa que uno de sus compuestos es sensible a la luz o fotoconductor. Entre estos metales se encuentran, por ejemplo:  $Ag$ ,  $Cd$ ,  $Hg$ ,  $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Au$ ,  $Sn$ ,  $As$ ,  $Ga$ ,  $Ba$ ,  $Ti$ ,  $In$ ,  $Sb$ ,  $Te$ ,  $Bi$ .

20. Al emplear  $Ag$  como componente metálico sensible a la luz se logran los efectos mas fuertes, pero sin embargo, por ejemplo, también  $Cd$ ,  $Hg$  ó  $Pb$  son muy eficaces.

25. Se ha descubierto que sistemas de metal-halógeno ternarios son especialmente adecuados en el sentido de la invención si en ellos está contenido como halógeno  $Cl$ ,  $Br$  ó  $F$ .

30. Los márgenes de composición eutécticos de estos sistemas ternarios se pueden aplicar especialmente bien como capa mediante procedimientos de vaporización. Estos márgenes eutécticos se pueden representar bien me-

408534

- 8 -



5. mediante una representación binaria de los sistemas de metal-halógeno ternarios (Figura 1). En esta representación significa A uno de los componentes metálicos, B el otro componente metálico, X el componente halógeno y Z la composición eutéctica.  $T$  es la temperatura correspondiente. Para el proceso de aplicación por vaporización es favorable la composición eutéctica por fundir homogéneamente sin fraccionamiento y, por lo tanto, se puede vaporizar sobre el sustrato en la misma composición que tenía el material de partida.

10. El que al solidificar composiciones eutécticas se observen estructuras de solidificación especiales puede ser posiblemente la causa de una fototropía especialmente favorable al emplear estas composiciones eutécticas (con respecto a la variación de la extinción proporcional a la luz de excitación y con respecto a la cinética de la fototropía) como material de capa, independientemente del procedimiento según el cual se aplicó la capa.

15. Para la preparación del material del cual se ha de obtener a continuación la capa se parte convenientemente de metales-haluros binarios y estos se reúnen a un compuesto ternario en proporción estequiométrica mediante fusión bajo exclusión de oxígeno. Como gas protector durante el proceso de fusión se puede emplear gas inerte, nitrógeno o el halógeno de cada caso.

20. El propio proceso de fusión se ha de explicar en el ejemplo del sistema ternario Ag-K-Cl. Una mezcla estequiométrica de 29 mol-% de KCl y 71 mol-% de AgCl, del grado de pureza DAB 6, se moltura finamente en el mortero, en un crisol de Pt se funde a 500° C. en un horno fluido

30.



- por cloro gaseoso y 10 minutos después de alcanzarse una fusión homogénea se enfría bruscamente a temperatura ambiente. La temperatura eutéctica se encuentra en  $306^{\circ}$  C. Después de enfriar de la fase de fusión se dispone de un
5. material homogéneo, blanco-cristalino. Este compuesto ternario, compuesto de los componentes Ag, K y Cl se puede emplear como producto de partida para un proceso de recubrimiento. Se halló que este material, colocado en una
10. barquilla de evaporación de una instalación de vaporización usual en el mercado, bajo un calentamiento suficiente de la barquilla a más de  $305^{\circ}$  C, se evapora en forma homogénea y se puede precipitar sobre un sustrato en forma de capa delgada. La duración del proceso de vaporización y la temperatura de la barquilla de evaporación tiene,
15. además de otros factores, influencia sobre el espesor y la textura de la capa. Al exponer esta capa sobre el sustrato a la luz ultravioleta o de onda corta visible se colorea a azul oscuro-gris. Este aumento de la extinción, proporcional al número de fotones que inciden sobre la capa,
20. es reversible. Si no inciden ulteriores fotones originadores del descoloreamiento sobre la capa, entonces la capa se regenera al estado inicial, es decir, la extinción vuelve a bajar. Este proceso de regeneración depende en su velocidad de la temperatura. Cuanto mayor sea la temperatura más rápida es la regeneración. Para el ejemplo de la
25. capa de Ag-K-Cl el tiempo medio de regeneración depende de la temperatura como sigue:



<i>rl</i>	RHWZ
10° C	> 16 h
20° C	~ 4 h
50° C	~ 40 min
100° C	~ 15 min

5.

En estos valores influyen, además de la intensidad de la exposición anterior y la diferencia de extinción lograda en comparación con el estado inicial, también considerablemente la textura y la estructura de la capa; las propiedades fototrópicas de la capa dependen, por lo tanto, del procedimiento de aplicación con el cual se produjo la capa.

10.

Se ha descubierto que si bien la textura de la capa depende esencialmente de las condiciones de la obtención de la capa, sin embargo también depende esencialmente de los componentes empleados para el compuesto ternario.

15.

Un compuesto ternario en el sistema Pb-Ag-Cl se mezcló de manera que estoquiométricamente contuviese 58 mol-% de PbCl<sub>2</sub> y 42 mol-% de AgCl. Según un procedimiento correspondiente al ejemplo anterior se vaporizó este material sobre un sustrato de estireno. Se formó una capa fototrópica reversible de 10  $\mu$ m de espesor. Esta capa se comprobó según el método de la fluorescencia de rayos X (RFA). Se hallaron aquí los elementos Ag, Pb y Cl en una proporción de concentración aproximada de 1 : 1, 4 : 6,3 (en partes en peso). Un registro de la refracción de rayos X efectuada en la misma capa dió cloruro de plomo muy debilmente desordenado como fase cristalina en la

20.

25.



capa. Este hallazgo aún no se puede explicar terminantemente, si bien el radio de los iones de  $\text{Ag}^+$  es en un 12 % más pequeño que el de  $\text{Pb}^{++}$ , de manera que el  $\text{Ag}^+$  encuentra suficiente espacio en una red de  $\text{PbCl}_2$  desordenada.

5. Por otra parte, el desorden de la red de  $\text{PbCl}_2$  hallado se puede explicar asimismo por el proceso de obtención de la capa.

10. La comprobación de una capa del sistema ternario Pb-Ag-Br dió con ayuda de la refracción de rayos X bromuro de plomo cristalino y reducidas cantidades de bromuro de plata. Como los haluros de plata puros solos no permiten la obtención de capas fototrópicas reversibles se le debe dar considerable importancia a la existencia de un componente metálico que, junto con el halógeno empleado en cada caso, forme una red.

15. Se ha descubierto que, en el caso más sencillo, un material del que por un procedimiento de recubrimiento en sí conocido se puede obtener una capa fototrópica reversible, se ha de componer de una clase de ión  $\text{M}^{n+}$ , una clase de anión y una clase de ión  $\text{Me}^{(n-1)+}$  sensible a la luz, pudiendo  $n$  tener el valor 1, 2 ó 3. En casos especiales se puede emplear como clase de ión sensible a la luz también un  $\text{Me}^{n+}$ .

20. De numerosas comprobaciones de refracción de rayos X se puede deducir que preferentemente del  $\text{Me}^{n+}$  no sensible a la luz y de los aniones se forma una red huésped en la que se incorpora en defecto el ión (isomorfo?) sensible a la luz. Con un exceso de iones sensibles a la luz se forma aparentemente adicionalmente el tipo de red de iones sensibles a la luz y aniones. Esta hipótesis, no

25.

30.



- asegurada, se apoya por los hallazgos del análisis de refracción de rayos X (RBA) en la tabla 3. Según esto se presenta la red de los iones de Me no sensibles a la luz con el anión siempre cuando en efecto se puede apreciar una red con el RBA, la red de los iones de Me sensibles a la luz con los aniones solo con un elevado contenido de los iones de Me sensibles a la luz en la composición total de la capa. Los componentes determinados en la capa con el RFA se mencionan asimismo en la tabla 3.
- 5.
10. La influencia del espesor de la capa sobre la fototropía, es decir, sobre la variación de extinción que se logra con la exposición y su tiempo de regeneración después de terminar la exposición, se muestra en la figura 2 para un material del sistema Ag-Mg-Cl. En la parte A de esta figura se indica la variación de la extinción con una exposición a 20° C. Se registró la permeabilidad a la luz en porcentos con relación al tiempo en minutos. Con espesor variable de la capa fototrópica se logra aproximadamente la misma extinción, pero la velocidad es diferente. En la parte B se indica la regeneración al estado de partida después de terminada la exposición a 50° C. La capa mas gruesa muestra, contrario al proceso de exposición, la velocidad mas reducida. Parece ser que se trata esencialmente de diferencias de la textura. Se ha
- 15.
- 20.
25. hallado que se pueden obtener capas suficientemente trans-  
lúcidas o bien transparentes si el espesor de la capa as-  
ciende a  $< 10 \mu\text{m}$ . En los casos en los cuales la capa es  
demasiado opaca se puede medir la fototropía especialmen-  
te bien por reflexión. Para ello se dirige sobre la capa
30. una rayo de medición en el máximo de longitud de onda de



- la variación de extinción de la fototropía que no se encuentre en la zona del máximo de longitud de onda de la luz de excitación de la fototropía. La luz de medición reflejada por la capa se mide en dependencia del tiempo
5. durante el proceso de excitación (aumento de la extinción) y en proceso de blanqueo (reducción de la extinción) por un fotomultiplicador con sistema de filtro anteconectado.
- También se ha descubierto que es posible emplear en parte dos componentes halógeno, esto es la transición al sistema cuaternario de componente metálico sensible a la luz A - componente metálico B - halógeno X - halógeno Y, pero que sin embargo no parece imprescindiblemente útil. Solo en los casos para los que es sabido que el ión de halógeno Y en la red componente metálico-
10. ión de halógeno X es como mínimo parcialmente intercambiable por el ión de halógeno X se obtuvo al emplear dos halógenos diferentes una fototropía aproximadamente igual de buena.
15. Como ejemplos para la invención, que sin embargo no la limitan debido a que el número de los componentes de metal sensibles a la luz es considerablemente mayor y debido a que las posibilidades de combinación con otros componentes de metal y halógenos así como con ulteriores componentes que son usuales en la fabricación de
20. capas inorgánicas delgadas son considerablemente mas numerosos, se mencionan los siguientes sistemas ternarios: Tabla 2).
25. Los materiales, cuya composición se describe, se elaboran a capas cuyas propiedades están descritas en
30. la tabla 3.

408534



5. Se ha descubierto que algunas capas aplicadas sobre el sustrato son higroscópicas. Así, por ejemplo, en el sistema Ag-Li-Cl se hallaron solamente materiales higroscópicos siendo las capas obtenidas de estos materiales asimismo hidroscoópicas.

10. Esta desventaja de algunas capas se puede eliminar mediante estabilización, por ejemplo, mediante adición de iones de metal del grupo Si, B, P, Ge, Al, Zr, de los alcalino-térreos y de las tierras raras, empleándose estos estabilizadores preferentemente en una cantidad de máximo un 20 % en peso, o de oxígeno como anión en una cantidad de asimismo un 20 % en peso.

15. Una estabilización es posible en todos los sistemas descritos en la presente invención. Sin embargo parecen ser preferentemente necesarios en aquellos sistemas cuyos materiales dan capas higroscópicas. Como ejemplo de un sistema a estabilizar sean mencionados el sistema Ag-Li-Cl, los materiales obtenidos en este sistema y las capas producidas de estos materiales (véase tabla 4).

20. La higroscopicidad de estas capas descritas en la tabla 4 se pudo reducir considerablemente mediante las siguientes medidas estabilizadoras (véase tabla 5). Se ha descubierto que después de una estabilización por iones de metal del grupo Si, B, P, Ge, Al, Zr, Zn, Sn, los alcalino-térreos y las tierras raras y por oxígeno es posible reducir considerablemente la higroscopicidad con propiedades fototrópicas igual de buenas. En algunos casos se ha observado hasta una mejora de la fototropía.

30. También se ha descubierto que por la estabi-



5.

lización de materiales de los cuales se pueden obtener capas fototrópicas, se ejerce una influencia considerable sobre el grado de cristalinidad de la capa. Se ha observado que en algunos casos no se hallaron estructuras cristalinas en la capa con ayuda del registro de refracción de rayos X. La disposición desordenada de estas capas se ha vuelto tan grande por la estabilización que estas capas se pueden considerar como vítreas.

10.

Las capas fototrópicas según la presente invención se pueden encerrar también entre capas de electrodos. Mediante aplicación de un campo de corriente continua reversible a estos electrodos se puede aumentar o debilitar el efecto fototrópico.

15.

Los ejemplos siguientes explican la invención. En estos ejemplos se aplican los materiales según la presente invención por vaporización sobre el sustrato. Sin embargo, también se pueden emplear otros procedimientos de recubrimiento, tales como pulverización, inmersión en, por ejemplo, soluciones organometálicas, separación de la fase gaseosa y hasta inmersión en el material líquido por fusión.

20.

#### Ejemplo 1

25.

Se mezclan bien 44 g. de AgCl y 56 g. de KCl y se introduce en un crisol de Pt y la mezcla se funde en un horno de cámara a 450° C. Durante el proceso de fusión se introdujo N<sub>2</sub> gaseoso en el horno para evitar la oxidación del material a fundir.

30.

La fusión se vertió entonces en un molde de colada y se dejó enfriar bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. La fase homogénea mostraba ennegrecimiento después de exponer a



la luz ultravioleta o luz de onda corta.

5. El material formado se molturó en un mortero de porcelana hasta una granulometría de 50 - 100  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 1 g. se colocó sobre la barquilla de vaporización de una instalación de vaporización de vacío usual en el mercado. El sustrato se colocó a unos 12 cm sobre la barquilla de vaporización en un armazón fijo o giratorio. Después se evacuó la instalación hasta  $5.10^{-3}$  Torr. A continuación se vaporizó a unos 80 V y 70 A el material fundido durante unos 10-15 segundos. Después se inundó la caldera lentamente y se extrajo el sustrato vaporizado.

10. Sobre la superficie del sustrato había una capa de unos 5  $\mu\text{m}$  de espesor, transparente, mostrando un efecto Tyndall. El sustrato vaporizado se cubrió en la mitad, se expuso mediante cortos impulsos con luz ultravioleta o luz de onda corta visible y se comprobaron sus propiedades fototrópicas. Después de la exposición, que muestra un aumento de la extinción claramente visible
15. en unos 0,5 db se comprobó la regeneración. La extinción se redujo en un tiempo medio de unos 30 minutos. Durante la noche alcanzó la muestra, en la oscuridad, el valor de extinción que tenía antes de la exposición. Durante la exposición y durante la regeneración ascendió la temperatura a 20° C.

20. Ejemplo 2

25. Se mezclan 74,5 g. de  $\text{AgCl}$  y 25,5 g. de  $\text{PbCl}_2$  y se funden como descrito bajo 1, después se vaporiza y se comprueba la fototropía. La disminución de la permeabilidad de esta capa en la exposición con luz xenon as-
- 30,



cendió a un 25 %, la regeneración se efectuó a 35° C. con un tiempo medio de 60 minutos. Al aumentar la temperatura se obtuvo una disminución del tiempo medio.

Ejemplo 3

5. Se fundieron 10 g. de AgCl y 90 g. de MgCl (93,1 mol-% de MgCl, 6,9 mol-% de AgCl) como en el ejemplo 1, pero bajo atmósfera de aire. Se formó una fase homogénea que ya mostraba propiedades fototrópicas. La sustancia se vaporizó y se comprobaron las propiedades fototrópicas. La capa mostraba buena fototropía. La capa tenía al mismo tiempo buena transparencia.
- 10.

Ejemplo 4

15. Se fundieron 30,3 g. de AgBr y 69,7 g. de PbBr<sub>2</sub> (46 mol-% de AgBr y 54 mol-% de PbBr<sub>2</sub>) como se ha descrito en 1, se vaporizaron y se comprobó su fototropía. La capa delgada mostraba buenas propiedades fototrópicas (reducción de la permeabilidad: 45 % bajo exposición; regeneración con un tiempo medio de 27 minutos a 20° C.).

Ejemplo 5

20. Se fundieron 63,15 g. (32,0 mol-%) de HgCl y 36,85 g. (68 mol-%) de KCl como descrito bajo 1, pero en una corriente de Cl<sub>2</sub>. Los sustratos fundidos se vaporizaron y se comprobaron las propiedades fototrópicas.
25. Se comprobó que también esta capa tenía propiedades fototrópicas.

Ejemplo 6

30. Se fundieron 54,0 g. (64 mol-%) de CdCl<sub>2</sub> y 46,0 g. (36,0 mol-%) de PbCl<sub>2</sub> como se ha descrito bajo 3, a 400° C. y se vaporizó. La comprobación del tipo



Cd-Pb-Cl<sub>2</sub> dió asimismo propiedades fototrópicas.

Ejemplo 7

5. Se fundieron 82,0 g. (86 mol-%) de CdBr<sub>2</sub> y 18,0 g. (14 mol-%) de PbBr<sub>2</sub> a 350° C. como se ha descrito bajo 1, pero bajo atmósfera de Br<sub>2</sub> y se vaporizó. Una comprobación de la fototropía dió una disminución de la permeabilidad de un 20 % al exponer con luz xenon (21° C, separación de la lámpara de 150 Watios: 20 cm); esta disminución de la permeabilidad retrocedió, al desconectar la lámpara de xenon, a 21° C. en 2 minutos a la permeabilidad original.

10.

Tabla 2

Nº Sistema ternario	Concentración de los componentes						Temperatura de fusión eutéctica Posición en el sistema en °C
	Metal A sensible a la luz		Metal B de-terminador de la rejá		Halógeno X		
	Mol-%	% en peso	Mol-%	% en peso	Mol-%	% en peso	
1 Ag-Pb-Cl	43,65	38,98	31,29	53,67	25,06	7,35	Eutéctico 310
2 Ag-Pb-Cl	63,92	68,25	11,23	23,03	24,85	8,72	Separación de fase AgCl 400
3 Ag-Mg-Cl	49,22	75,72	8,83	3,07	41,95	21,21	Separación de fase MgCl 570
4 Ag-Mg-Cl	64,47	85,09	3,66	1,09	31,86	13,83	Eutéctico 470
5 Ag-Mg-Cl	69,73	87,73	1,87	0,52	28,39	11,74	Separación de fase AgCl 480
6 Ag-Mg-Cl	30,04	58,39	15,34	6,72	54,62	34,89	Separación de fase MgCl 610
7 Ag-Rb-Cl	45,16	59,19	28,27	29,36	26,37	11,45	Eutéctico 270
8 Ag-K-Cl	53,43	77,16	15,21	7,97	31,35	14,87	Eutéctico 305
9 Ag-K-Cl	41,26	67,25	23,69	13,99	35,04	12,76	Separación de fase KCl 600



Tabla 2 (Continuación)

Nº Sistema ternario	Concentración de los componentes						Temperatura de fusión eutéctica Posición en el sistema AX - BX en °C
	Metal A sensible a la luz		Metal B de-terminador de la reja		Halógeno X		
	Mol-%	% en peso	Mol-%	% en peso	Mol-%	% en peso	
10 Ag-Na-Cl	45,16	73,58	15,73	5,47	39,11	20,95	Formación de cristales mixtos 610
11 Ag-Tl-Cl	37,63	30,14	42,61	64,66	19,76	5,20	Separación de fase $Ag_3Tl_3Cl_2$ 240
12 Ag-Tl-Cl	45,16	38,74	34,09	55,41	20,75	5,85	Eutéctico 210
13 Ag-Tl-Cl	51,93	47,60	26,42	45,87	21,65	6,53	Separación de fase AgCl 290
14 Ag-K-Br	39,09	48,68	10,51	4,75	50,43	46,57	Eutéctico 285
15 Ag-K-Br	18,38	26,11	22,34	11,51	59,28	62,32	Separación de fase KBr 602
16 Ag-Li-Br	33,89	42,02	3,28	0,26	62,83	57,71	Formación de cristales mixtos 448
17 Ag-Li-Br	23,55	30,58	4,71	0,40	71,74	69,02	Formación de cristales mixtos 476
18 Ag-Pb-Br	31,02	27,51	25,97	44,24	43,01	28,26	Eutéctico 276
19 Ab-Pb-F	36,56	27,75	48,17	70,21	15,27	2,04	Eutéctico(?) 344
20 Ag-Zn-F	36,56	57,82	36,05	34,56	27,39	7,62	Eutéctico 1 630
21 Ag-Zn-F	72,12	89,53	8,85	6,57	18,03	3,89	Eutéctico 2 380
22 Ag-Li-Cl	30,73	60,34	9,69	1,22	59,58	35,44	Formación de cristales mixtos 533
23 Cd-Zn-Br	8,56	12,13	23,01	13,96	68,43	68,92	Eutéctico 364
24 Cd-K-Br	23,12	31,88	14,46	6,93	62,42	61,19	Eutéctico 1 345
25 Cd-K-Br	15,69	23,00	20,37	10,39	63,94	66,61	Eutéctico 2 305
26 Cd-Pb-Br	9,43	7,66	43,57	65,21	47,00	27,13	Eutéctico 344



Tabla 2 (Continuación)

Nº Sistema ternario	Concentración de los componentes						Temperatura de fusión eutéctica	
	Metal A soluble a la luz	Metal B de la rejilla	Halógeno X	Metal A soluble a la luz	Metal B de la rejilla	Halógeno X	Posición en el sistema	en °C
	Mol-%	% en peso	Mol-%	% en peso	Mol-%	% en peso	AX - BX	
27 Hg-K-Cl	50,24	84,67	16,78	5,51	32,98	9,82	Eutéctico	182
28 Cd-Sn-Cl	5,52	7,12	56,97	77,62	37,51	15,97	Eutéctico	235
29 Cd-K-Cl	41,08	68,21	17,31	10,00	41,61	21,79	Eutéctico 1	320
30 Cd-K-Cl	22,69	47,12	33,04	23,87	44,27	29,01	Eutéctico 2	390
31 Cd-Pb-Cl	22,07	18,47	47,68	73,55	30,25	7,98	Eutéctico	327
32 Pb-Mg-Cl	57,81	89,32	5,72	1,04	36,47	9,64	Eutéctico	455

Tabla 3

Nº	Temperatura de evaporación en °C en la barquilla	Espesor de la capa en µm	Elementos hallados en la capa con RFA	Fases cristalizadas con RFA	Diferencia de permeabilidad expuesta	Velocidad de regeneración presentada por el RHWZ	Observaciones
1	400	9	Pb, Ag, Cl	PbCl <sub>2</sub>	31,0 %	10 min	
2	400	10	Pb, Ag, Cl	PbCl <sub>2</sub> , muy pesado AgCl	26,0 %	30 min	
3	700	9	Ag, Mg, Cl	MgCl <sub>2</sub>	19,0 %	5 min	
4	520	11	Ag, Mg, Cl	AgCl, MgCl <sub>2</sub>	24,0 %	300 min	
5	550	10	Ag, Mg, Cl	rejilla desconocida	31,0 %	15 min	
6	700	9	Ag, Mg, Cl	MgCl <sub>2</sub>	20,0 %	1 min	
7	350	10	Ag, Rb, Cl	RbCl, pesado MgCl <sub>2</sub>	12,0 %		crist. bastos



Tabla 3 (Continuación)

Nº	Temperatura de evaporación en la barquilla °C en	Espe- sor de la capa en $\mu\text{m}$	Elementos hallados en la capa con RFA	Fases cristalizadas con RFA	Diferencia de permeabilidad expuesta, sin exponer	Velocidad de regeneración presentada por el RHWZ	Observaciones
8	400	12	Ag, K, Cl	KCl	35,0 %	480 min	
9	700	11	Ag, K, Cl	KCl, pesado AgCl	24,0 %	18 min	
10	700	10	Ag, Na, Cl	Rejilla desconocida	22,0 %	2 min	
11	350	9	Ag, Tl, Cl	Rejilla desconocida	11,0 %	6 min	
12	350	9	Ag, Tl, Cl	Rejilla desconocida	15,0 %		
13	400	11	Ag, Tl, Cl	Similar a AgCl	28,0 %		
14	400	12	Ag, K, Br	KBr	32,0 %	210 min/ 15 min	higroscópico
15	700	10	Ag, K, Br	KBr	11,0 %	80 min/ 17 min	higroscópico
16	550	10	Ag, Li, Br	Rejilla desconocida	12,0 %	70 min/ 20 min	higroscópico
17	580	11	Ag, Li, Br	Rejilla desconocida	10,0 %	25 min	higroscópico
18	350	12	Ag, Pb, Br	PbBr <sub>2</sub> , débil AgBr	35,0 %	27 min	crist. bastos
19	450	11	Ag, Pb, F	PbF <sub>2</sub>	32,0 %	5 min	
20	700	9	Ag, Pb, F	AgF + rejilla desconocida	8,0 %	8 min	
21	450	10	Ag, Zn, F	rejilla desconocida	7,0 %	21 min	
22	700	11	Ag, Li, Cl	rejilla desconocida	6,0 %	600 min/ 15 min	higroscópico
23	450	10	Cd, Zn, Br	rejilla desconocida	6,0 %		



Tabla 3 (Continuación)

Nº	Temperatura de evaporación en °C en la barquilla	Espesor de la capa en $\mu\text{m}$	Elementos hallados en la capa con RFA	Fases cristalinas de terminadas con RFA	Diferencia de la permeabilidad expuesta, sin exponer	Velocidad de regeneración presentada por el RHWZ	Observaciones
24	450	12	Cd, K, Br	KBr	6,0 %	12 min	
25	390	7	Cd, K, Br	KBr	6,0 %	15 min	
26	450	10	Pb, Cd, Br	rejilla desconocida	11,0 %	2 min	crist. bastos
27	350	8	K, Hg, Cl	rejilla desconocida	7,0 %	27 min(?)	capa mala
28	350	9	Cd, Sn, Cl	rejilla desconocida	8,0 %	10 min	
29	450	10	Cd, K, Cl	KCl + rejilla desconocida	8,0 %		
30	450	11	Cd, K, Cl	KCl	6,0 %	1,5 min	
31	450	12	Pb, Cd, Cl	PbCl <sub>2</sub>	8,0 %	1 min	
32	550	9	Mg, Pb, Cl	MgCl <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	6,0 %	150 min	

Tabla 4

Muestra Nº	Proporción de los metales en átomo-% sin halógeno Ag Li Pb			Composición halógeno	Prevalencia por la razón en quilla Torr <sub>2</sub> x 10 <sup>A</sup>	Intensidad de coacción en la barquilla	Aumento de la extinción al exponer	Reversibilidad	Higróscopidad	Espe sor de capa $\mu\text{m}$
2620/I	35	50	15	Cl	5	110	moderado	lenta	fuerte	20
2621/I	35	30	35	Cl	4	120	muy débil	moderada	fuerte	11



Tabla 4 (Continuación)

Muestra Nº	Proporción de los metales en átomo-% sin halógeno			Compo- nente haló- geno	Presión de vapo- riza- ción en Torr x 10 <sup>2</sup>	Inten- sidad de co- rrien- te en la bar- quilla A	Aumento de la extin- ción al exponer	Rever- sibi- lidad	Higros- copi- cidad	Espe- sor de capa µm
	Ag	Li	Pb							
2622/I	50	25	25	Cl	1	100	muy bue- no	mode- rada	modera- da	18
2623/I	50	20	30	Cl	5	120	débil	lenta	fuerte	11
2641/I	50	15	35	Cl	5	110	débil	mode- rada	débil	12
2643/I	50	10	40	Cl	5	120	modera- do	bueno	débil	12

Tabla 5

Muestra Nº	Proporción de iones de metal del tipo I en átomo-%			Iones de metal esta- bilizadores en átomo-%	Componen- te haló- geno en átomo-%	Ulterior anión en átomo-%
	Ag	Li	Pb			
2620/II	21.2	6.6	9.0	Si: 5,6; Mg: 7,3;	Cl: 42,2	O: 8,0
2621/II	24.2	4.5	24.0	Al: 4,0; La: 3,9; Sn: 0,9;	Cl: 35,1	O: 3,3
2622/II	33.6	3.6	16.6	Si: 4,2; B: 1,4; Ba: 3,2;	Cl: 32,6	O: 4,8
2623/II	34,9	3,0	20,7	B: 1,4; P: 0,8; Al: 1,2; Zr: 3,4	Cl: 30,5	O: 3,9
2641/II	36,2	2,4	25,1	Al: 2,5; Ce: 3,1; Eu: 0,05	Cl: 28,3	O: 1,9
2643/II	33,4	1,5	26,5	Si: 4,1; Ge: 6,2; La: 1,5	Cl: 22,9	O: 3,8
2621/III	20.7	3.9	20.5	Si: 14,7; Al: 1,0	Cl: 30,0	O: 9,0



Tabla 5 (Continuación)

Muestra Nº	Proporción de iones de metal del tipo I en átomo-%			Iones de metal esta- bilizadores en áto- mo-%	Componen- te haló- geno en átomo-%	Ulterior anión en átomo-%
	Ag	Li	Pb			
2623/III	30,8	3,8	18,3	Al: 6,1; Ce: 2,7; La: 2,8; B: 3,8	Cl: 13,2	0: 18,6
2643/III	26.1	1.1	20.7	Ce: 0,2; Mg: 16,7; Sn: 5,5	Cl: 17,9	0: 11,8
Muestra Nº	Aumento de la extin- ción bajo exposición	Reversi- bilidad	Higroscó- picidad	Espesor de capa en $\mu$ m	Rejilla de cris- tal observada con RBA	
2620/II	moderada	buena	ninguna	15	no se puede de- terminar, reji- lla muy desor- denada	
2621/II	moderada	débil	moderada	17	-	
2622/II	muy buena	modera- da	ninguna	10	-	
2623/II	buena	buena	débil	20	-	
2641/II	moderada	modera- da	muy dé- bil	12	PbCl débil	
2643/II	moderada	buena	ninguna	10	no se puede de- terminar, reji- lla muy desor- denada	
2621/III	buena	buena	ninguna	15	-	
2623/III	moderada	buena	ninguna	17	-	
2643/III	buena	modera- da	ninguna	12	-	

NOTA

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 12 de noviembre de 1971, bajo el número P 21 56 304.2;
10. acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL FO
15. TOTROPICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de un material fototrópico, de tipo vítreo o cristalino, que aplicado en capa delgada sobre un soporte transparente muestra propiedades fototrópicas en forma de un aumento de
20. la extinción bajo la excitación con luz ultravioleta o luz de onda corta visible y terminada la excitación una disminución de la extinción, caracterizado porque comprende componer como mínimo una clase de cationes  $Me^{n+}$ , no sensible a la luz con, como mínimo, una clase de anión y con, como mínimo, una clase de cationes  $Me^{(n-1)+}$ , pudiendo tener n el valor 1, 2 ó 3.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los cationes  $Me^{n+}$  no sensibles a la luz son aquellos de los elementos Pb, Zn, Sn, Tl, de los metales alcalinos y/o metales alcalino-térreos.
- 30.

400034 23  
- 26 -



3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los cationes  $Me^{(n-1)+}$  sensibles a la luz son aquellos de los elementos Ag, Pb, Cd, Hg, Zn, Cu, In, Ti, Ga, Sn, Sb, Ba, Bi, Au, Te y/o As.

5. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como anión se componen, principalmente, halógenos, especialmente cloro, bromo o fluor.

10. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como catión sensible a la luz se compone un catión que tiene la misma valencia que el catión no sensible a la luz.

15. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, para la estabilización, de dicho material, se componen ulteriores iones de metal no sensibles a la luz, por ejemplo, aquellos de los elementos Si, B, P, Ge, Zr, Al, de los alcalino-térreos y/o de tierras raras, u oxígeno.

20. 7.- Procedimiento para la obtención de un material fototrópico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 MAYO 1973

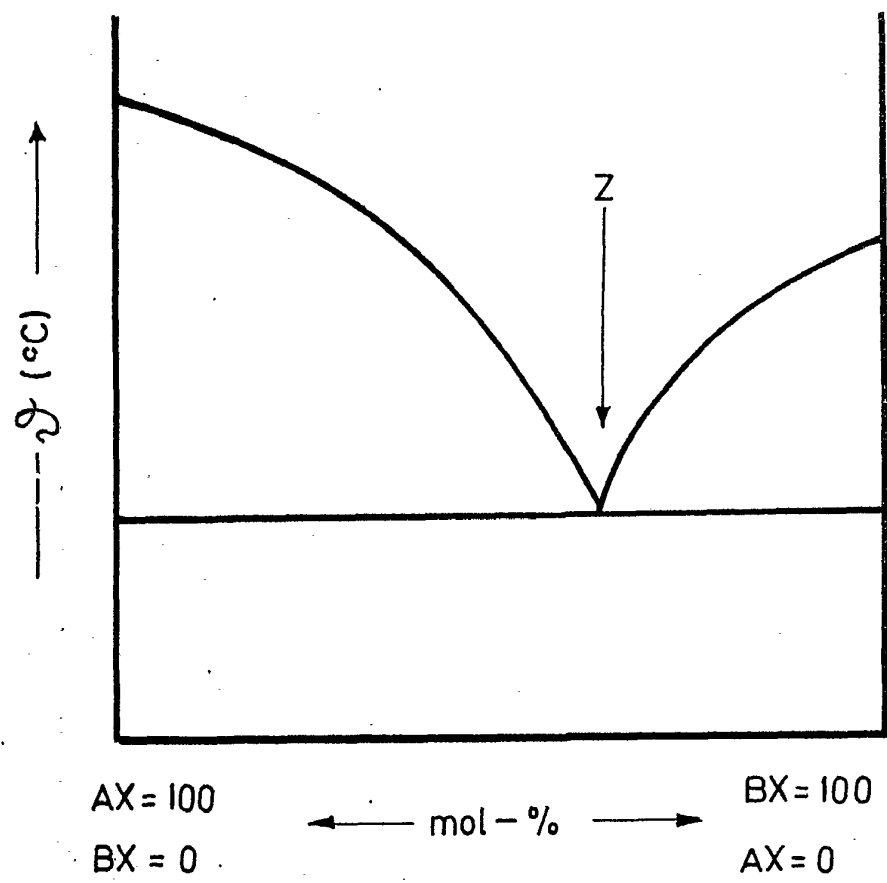
25. JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. García Fernández

408534



FIG.1



Madrid 23 MAYO 1973

I. GOMEZ ACEBO y MOJER  
p. p. Firmador L. G. Fernández

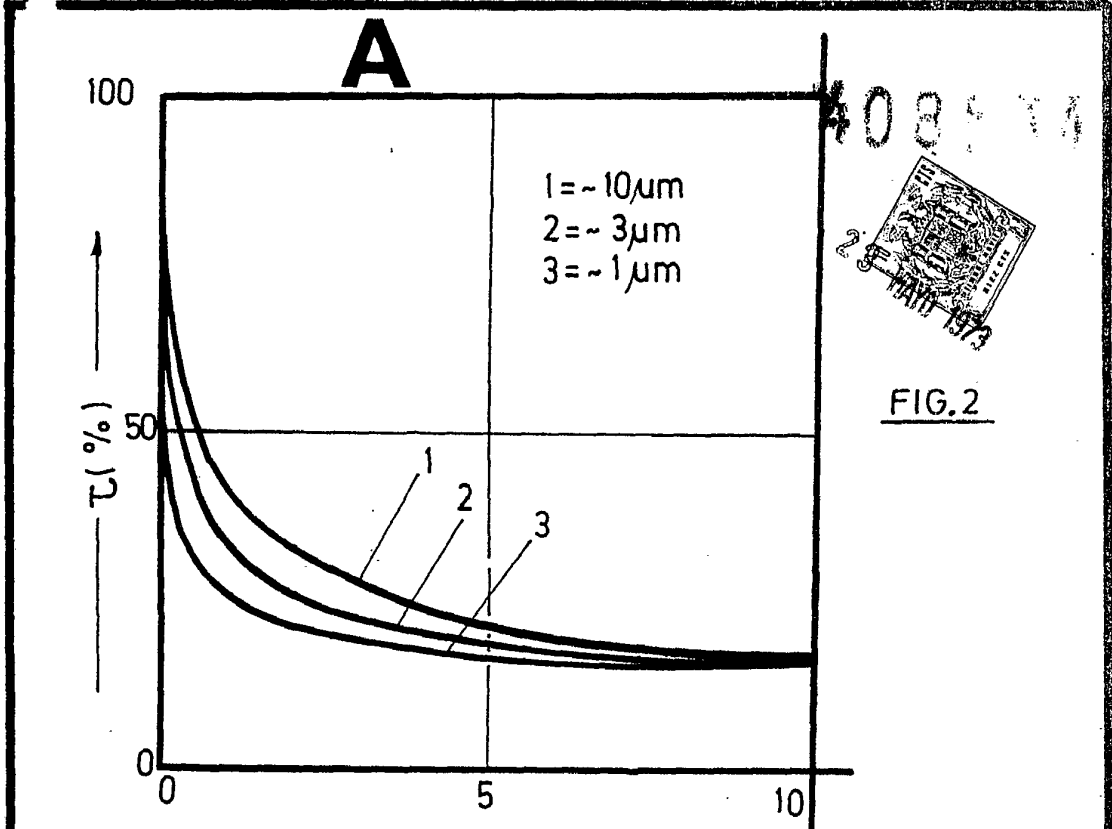


FIG.2

